

УДК 620.197.3

Г.Никифорчин<sup>1</sup>, докт. техн. наук; Л.Маглатюк<sup>1</sup>;

Н.Врецена<sup>2</sup>, канд. хім. наук; З.Слободян<sup>1</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка Національної академії наук України, м. Львів

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”

## НОВІ СПОЛУКИ ХРОМАТ, МОЛІБДАТ І ВОЛЬФРАМАТ 1,2,3 БЕНЗОТРИАЗОЛЮ ЯК ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ

*Запропоновано підхід до створення поліфункціональних інгібіторів корозії сталі. Розроблено методики синтезу оксоаніонів хрому, молібдену, вольфраму із 1,2,3 бензотриазолом. Встановлено поелементний склад та структурні формули нових сполук. Визначено їх сталу та ступінь дисоціації і вивчено їх вплив на гідрофільність поверхні сталі.*

### Умовні позначення

$K_{\text{дис}}$  - стала дисоціації;

$\alpha$  – ступінь дисоціації;

$C$  – концентрація;

$\theta$  - краєвий кут змочування;

$W_a$  – термодинамічна робота адгезії.

### Вступ

Підвищення ефективності інгібіторного захисту сталей в нейтральних середовищах може досягатися шляхом створення поліфункціональних інгібіторів, в яких реалізується принцип зовнішньо- та внутрішньомолекулярного синергізму [1]. Такими є сполуки, які складаються із неорганічного аніона та органічного катіона. Це, зокрема, оксоаніони хрому, молібдену та вольфраму, що містять d-орбіталі [2]. Аніони загальної формули  $\text{MeO}_4^{-n}$ , взаємодіючи із d-елекtrонами заліза, пасивують його поверхню. Однак пасивна плівка не є суцільною [3], тому ефективність інгібіторного захисту залежить від природи органічного катіона, що адсорбується (хемосорбується) на незапасивованих місцях.

Бензотриазол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  (БТА), відомий як ефективний інгібітор корозії міді та її сплавів. Механізм його захисної дії зумовлений хемосорбцією, в результаті якої на поверхні металу формується своєрідна пасивна плівка [4]. Використання нами його, як органічної складової поліфункціонального інгібітора корозії сталі, впливає із його будови [5]. Передбачається, що бензольне кільце та аміногрупа забезпечуватимуть, з одного боку, координацію із Cr, Mo і W, а з іншого - адсорбцію на поверхні сталі. Виходячи з цього мета роботи полягала у розробці методів синтезу нових сполук оксоаніонів Cr, Mo, W із бензотриазолом, їх ідентифікації та вивченні впливу розчинів інгібіторів на змочування поверхні сталі як показника їх поверхневої активності.

### Матеріали та методики експериментів

Органічні похідні хроматів, молібдатів і вольфраматів синтезували [6] шляхом пропускання розчинів солей цих оксоаніонів через шар катіоніту КУ-2 до рН=3...4. До утворених розчинів відповідних кислот хромової, молібденової чи вольфрамової додавали спиртовий розчин 1,2,3 бензотриазолу. Отримана суміш викристалізовувалась 4...5 днів. Вихід цільового продукту складав 80...88%.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на спектрофотометрі “Specord M80” в області  $4000\text{--}40\text{ см}^{-1}$ . Зразок проби синтезованої сполуки розтирали в агатовій ступці, змішували з імерсійним середовищем (KBr) і пресували в таблетки. Аналіз спектрів здійснювали по ідентифікації характерних смуг поглинання в певних областях.

Диференціальний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500Д системи Паулік, Паулік і Еден в атмосфері аргону. Еталон і досліджуваний зразок в

корундових тиглях поміщали в термопарний блок, гріли із швидкістю  $10^0/\text{хв.}$  до  $900^\circ\text{C}$ . Реєстратором “Рекорд” записували 4 криві: “Т” – зміна температури в досліджуваному зразку; “ТГ” – термогравіметрична крива; “ДТГ” – диференційна крива втрати ваги; “ДТА” – крива зміни ентальпії досліджуваного зразка.

Сталу дисоціації синтезованих сполук визначали [7], вимірюючи питому електропровідність  $\varpi$  розчинів різної концентрації, яку перераховували на еквівалентну електропровідність  $\lambda$  за рівнянням:

$$\lambda = \varpi 1000/C, \quad (1)$$

де  $1000/C$  – розведення.

Оскільки для слабких електролітів прямолінійна залежність  $\lambda$  від  $\sqrt{C}$  відсутня, сталу дисоціації  $K_{\text{дис}}$  визначали з рівняння:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}, \quad (2)$$

де  $\lambda_0$  – еквівалентна електропровідність при безконечному розведенні. Перетворюючи це рівняння в

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{\text{дис}} \lambda_0^2} \lambda C, \quad (3)$$

будували залежність в координатах  $1/\lambda - \lambda C$ , з якої шляхом екстраполяції прямої визначали  $1/\lambda_0$ , а за кутом нахилу сталу дисоціації

$$K_{\text{дис}} = \frac{1}{\lambda_0^2 \cdot \text{tg}\varphi}, \quad (4)$$

та ступінь дисоціації за рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (5)$$

Поверхнева активність інгібіторів пов’язана із їх здатністю змочувати поверхню металу. Мірою змочування є рівноважний краєвий кут  $\theta$ , який визначається як кут між твердою поверхнею і дотичною в точці стикання трьох фаз. Значення  $\theta$  відраховують в сторону рідкої фази. При достатньому змочуванні поверхні  $\theta < 90^\circ$ , при незмочуванні -  $\theta > 90^\circ$  [8].

Краєвий кут змочування поверхні металу корозійним середовищем, у т.ч. інгібованим, при довготривалій експозиції буде змінюватись внаслідок взаємодії компонентів розчину з металом. Однак, перші стадії змочування можна вважати контактним змочуванням, а краєвий кут – квазірівноважним.

Краплю досліджуваного розчину (діаметр не більше 3 мм) з допомогою шприца наносили на підготовлену поверхню зразка, тримаючи шприц під кутом  $15...25^\circ$  до поверхні. Збільшене зображення краплі, спроектоване на екрані, підводили до центру круга екрану із градусною шкалою і, за допомогою візиру визначали величину краєвого кута змочування. Розрахунок термодинамічної роботи адгезії  $W_a$  розчину до поверхні металу здійснювали за рівнянням Дюпре-Юнга [9]:

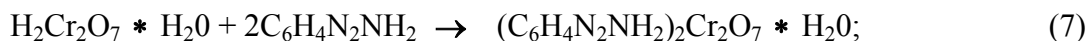
$$W_a = \sigma_{pz} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

де:  $\sigma_{pz}$  - поверхневий натяг розчину, Н/м,  $\cos \theta$  - косинус краєвого кута змочування.

Поверхневі натяги  $\sigma$  води, 3%-ного розчину NaCl та розчинів інгібіторів (1,2,3 бензотриазол тримолібдату, вольфрамату та хромату), визначені методом найбільшого тиску бульбашок (метод Ребіндера) [10], відрізняються незначно і становлять  $(72,75 \cdot 10^{-3} \dots 73,0 \cdot 10^{-3})$  Н/м.

### Результати та обговорення

Схему синтезу 1,2,3 бензотриазолію хромату, тримолібдату та вольфрамату представлено наступними рівняннями:



Поелементний хімічний аналіз синтезованих сполук дає підстави приписати їм склад, представлений в (7-9).

В ІЧ-спектрах синтезованих сполук в області  $3000\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  (рис.1) спостерігаються смуги поглинання, віднесені до валентних коливань  $\nu(\text{N-H})$  групи.

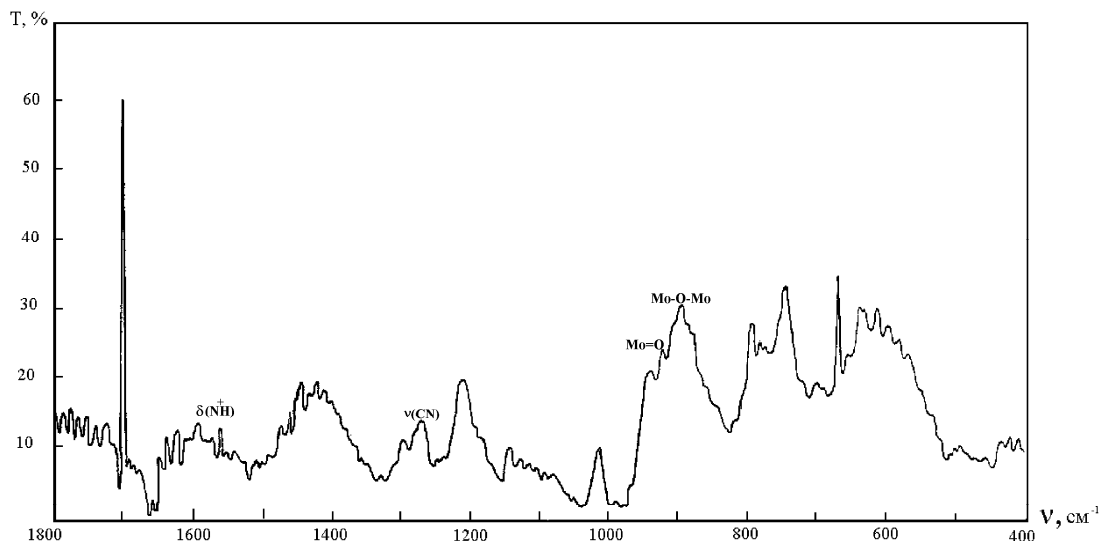
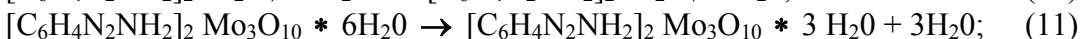


Рисунок 1 - ІЧ-спектри тримолібдату 1,2,3 бензотриазолію.

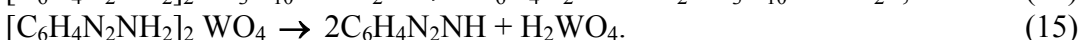
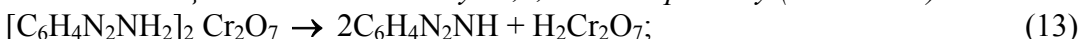
Співставлення цієї області поглинання синтезованих сполук із областю поглинання 1,2,3 бензотриазолу показує, що ці смуги зміщені в низькочастотну область, що є свідченням координації органічного аміну з хромом, молібденом чи вольфрамом через атом азоту аміногрупи. Водночас спостерігається зсув валентних коливань зв'язку  $\nu(\text{C-N})$  ( $1300, 1270, 1220\text{ см}^{-1}$ ) у високочастотну область порівняно з  $\nu(\text{C-N})$  для некоординованого аміну, що є наслідком перерозподілу електронної густини на координованому азоті. Крім того, спостерігаються частоти деформаційного коливання групи N-H:  $\delta(\text{N-H}) - 1570\text{ см}^{-1}$ , характеристичні частоти коливання молекул води:  $\nu(\text{OH}) - 3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{H-OH}) - 1620\text{ см}^{-1}$ , валентні коливання зв'язків Me-O -  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ .

Дериватографічні дослідження дають підстави стверджувати, що розклад хромату, тримолібдату та вольфрамату 1,2,3 бензотриазолію відбувається в три стадії:

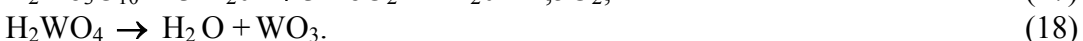
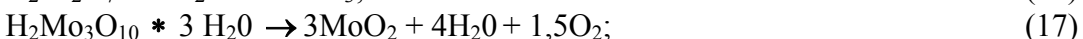
*I стадія – процес часткової дегідратації ( $60\text{--}220^\circ\text{C}$ ):*



*II стадія – відщеплення двох молекул 1,2,3 бензотриазолу ( $200\text{--}640^\circ\text{C}$ ):*

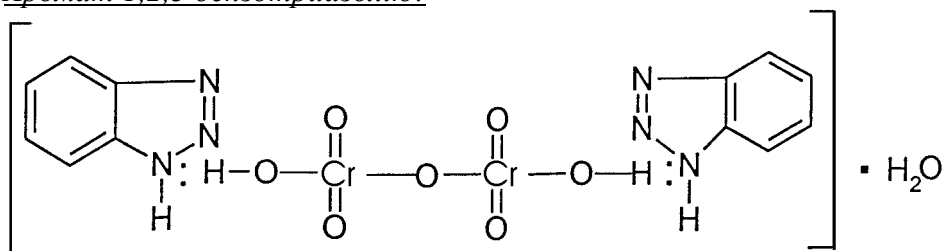


*III стадія - деструкція тримолібдатного ланцюга ( $640\text{--}800^\circ\text{C}$ ) або ж вольфрамової ( $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ) чи хромової ( $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ) кислот:*

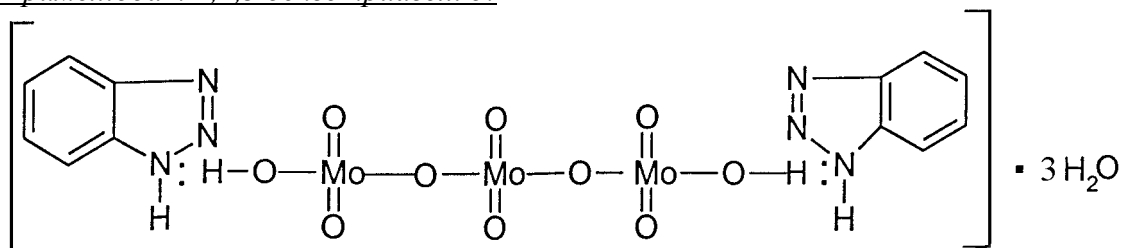


Виходячи з цього новим сполукам можна приписати наступні структурні формули:

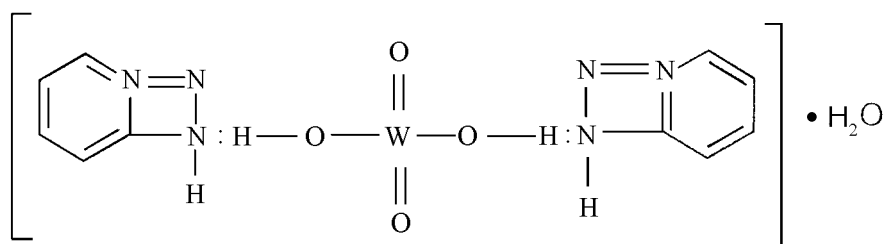
Хромат 1,2,3 бензотриазолію:



Тримолібдат 1,2,3 бензотриазолію:



Вольфрамат 1,2,3 бензотриазолію:



Визначена еквівалентна електропровідність розчинів різної концентрації 1,2,3 бензотриазол хромату, тримолібдату та вольфрамату представлена в координатах  $1/\lambda$  -  $\lambda C$  на рис. 2. Знайдені шляхом екстраполяції  $\lambda_0$  та розраховані величини сталих та ступеня дисоціації зведені в табл. 1.

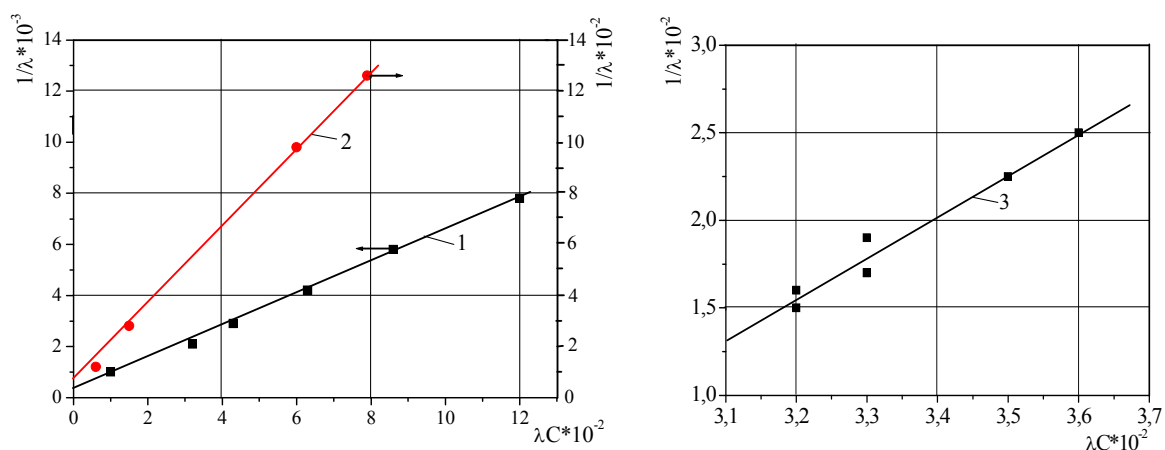


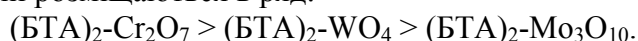
Рисунок 2 - Залежність оберненої величини еквівалентної електропровідності розчинів інгібіторів від концентрації: 1 –  $(\text{BTA})_2\text{-Mo}_3\text{O}_{10}$ ; 2 –  $(\text{BTA})_2\text{-Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 –  $(\text{BTA})_2\text{-WO}_4$

Таблиця 1 - Еквівалентна електропровідність  $\lambda_v$ ,  $\lambda_0$ , стала та ступінь дисоціації  $(\text{BTA})_2\text{-Cr}_2\text{O}_7$  (I),  $(\text{BTA})_2\text{-Mo}_3\text{O}_{10}$  (II),  $(\text{BTA})_2\text{-WO}_4$  (III) при різних концентраціях

Сполука	I	II	III
---------	---	----	-----

Концентрація, С, моль/л	$\lambda_v$	$\lambda_o$	$K_d \cdot 10^{-5}$	$\alpha, \%$	$\lambda_v$	$\lambda_o$	$K_d \cdot 10^{-7}$	$\alpha, \%$	$\lambda_v$	$\lambda_o$	$K_d \cdot 10^{-6}$	$\alpha, \%$
-		142				5000				400		
0,000125	57		6,4	40	340		6,6	7	130		2,3	32
0,00025	30				250				90			
0,0005	20				170				60			
0,001	10				135				33			

Отримані значення сталих дисоціації та ступеня дисоціації дають підстави стверджувати, що ці речовини є малодисоційованими сполуками, які у розчині перебувають одночасно як у вигляді молекул, так і у вигляді іонів. По зменшенню сили електроліту вони розміщуються в ряд:



### Вплив 1,2,3 бензотриазолій тримолібдату, вольфрамату і хромату на змочування поверхні сталі

Результати вимірювання краєвих кутів змочування поверхні сталі 20 водою та розчинами інгібіторів і розрахована термодинамічна робота адгезії приведені в табл. 2.

Таблиця 2 - Краєві кути змочування  $\theta$ , косинуси краєвих кутів ( $\cos \theta$ ) та робота адгезії  $W_a$  розчинів інгібіторів поверхні сталі 20

Середовище	Інгібітор	Краєвий кут змочування, $\theta$	Косинуси краєвих кутів, $\cos \theta$	Робота адгезії, $W_a \cdot 10^{-2}$ , Н/м
H <sub>2</sub> O (дист.)	-	80	0,174	85,4
H <sub>2</sub> O (водог.)		74	0,276	92,8
3% NaCl		64	0,438	104,6
H <sub>2</sub> O (дист.)	(BTA) <sub>2</sub> -Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	80	0,174	85,4
H <sub>2</sub> O (водог.)		78	0,208	87,9
3% NaCl		69	0,358	98,8
H <sub>2</sub> O (дист.)	(BTA) <sub>2</sub> -WO <sub>4</sub>	79	0,191	86,6
H <sub>2</sub> O (водог.)		77	0,224	89,1
3% NaCl		68	0,375	100,0
H <sub>2</sub> O (дист.)	(BTA) <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	78	0,208	87,9
H <sub>2</sub> O (водог.)		76	0,241	90,3
3% NaCl		65	0,422	103,4

Збільшення мінералізації води збільшує змочування поверхні сталі. Так, краєві кути змочування 3%-ним розчином хлористого натрію на 20 відсотків менші, ніж краєві кути змочування дистильованою водою, а термодинамічна робота адгезії, що характеризує зменшення поверхневої енергії сталі, зростає на 22%. Це означає, що розчинення солей у воді сприяє гідрофілізації поверхні сталі, а значить і кращому контакту з корозійним середовищем.

Введення в корозійне середовище інгібіторів в концентрації  $10^{-2}\text{М}$  по різному впливає на краєвий кут змочування. В дистильованій воді, інгібованій даними сполуками, краєвий кут змочування міняється незначно; тримолібдат не змінює термодинамічну роботу адгезії, а вольфрамат та хромат збільшують  $W_a$  на 1,5...2,9%.

Таблиця 3 - Краєві кути змочування  $\theta$ , косинуси краєвих кутів ( $\cos \theta$ ) та робота адгезії  $W_a$  води та 3%-ного розчину хлористого натрію поверхні сталі 20, попередньо витриманого в розчині інгібіторів

Середовище	Інгібітор	Краєвий кут змочування, $\theta$	Косинуси краєвих кутів, $\cos \theta$	Робота адгезії, $W_a \cdot 10^{-2}$ , н/м
H <sub>2</sub> O (дист.)	-	80	0,174	85,4
H <sub>2</sub> O (водог.)		74	0,276	92,8
3% NaCl		64	0,438	104,6
H <sub>2</sub> O (дист.)	(БТА) <sub>2</sub> -Мо <sub>3</sub> О <sub>10</sub>	87	0,052	76,5
H <sub>2</sub> O (водог.)		79	0,190	86,6
3% NaCl		87	0,052	76,5
H <sub>2</sub> O (дист.)	(БТА) <sub>2</sub> -WO <sub>4</sub>	81	0,156	84,1
H <sub>2</sub> O (водог.)		81	0,156	84,1
3% NaCl		76	0,242	90,35
H <sub>2</sub> O (дист.)	(БТА) <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	81	0,156	84,1
H <sub>2</sub> O (водог.)		77	0,225	89,1
3% NaCl		72	0,309	99,2

Тобто, в дистильованій воді дані інгібітори практично не виявляють поверхневої активності.

У водогінній воді всі три сполуки сприяють гідрофобізації поверхні. В інгібованому 3%-ному розчині NaCl теж спостерігається збільшення краєвих кутів змочування і зменшення термодинамічної роботи адгезії. Однак, внаслідок більшого солевмісту в розчині ці ефекти є меншими, ніж у водогінній воді. По зменшенні гідрофільності поверхні інгібітори можна розмістити в ряд:

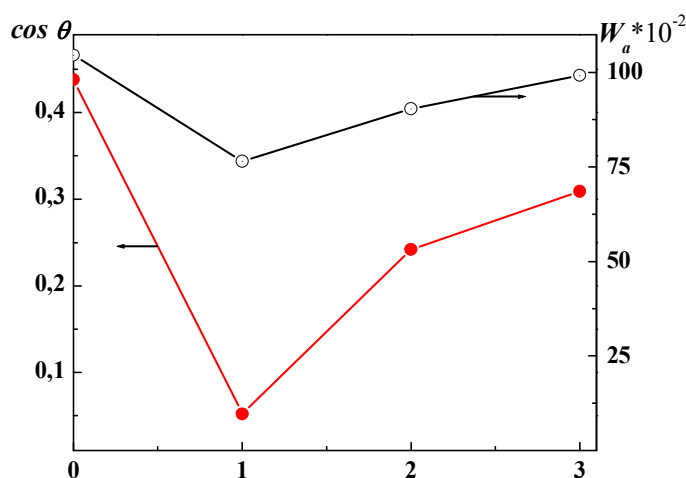
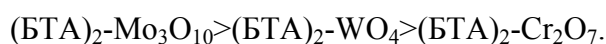


Рисунок 3 - Залежність косинусів краєвих кутів змочування (●) та термодинамічної роботи адгезії (○) 3%-ного розчину NaCl поверхні сталі 20 (0) від попередньої обробки:

1 - (БТА)<sub>2</sub>-Мо<sub>3</sub>О<sub>10</sub>; 2 - (БТА)<sub>2</sub>-WO<sub>4</sub>; 3 - (БТА)<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Попередня обробка поверхні сталі 20 цими інгібіторами (зразки витримували при кімнатній температурі у водних розчинах 1,2,3 бензотриазол тримолібдату, вольфрамату та хромату, концентрації  $10^{-2}$ М протягом 5 днів і потім висушували) впливає на красіві кути змочування корозійним середовищем (табл. 2).

Максимальне збільшення гідрофобності та зменшення термодинамічної роботи адгезії спостерігається на поверхні сталі, обробленої 1,2,3 бензотриазол тримолібдатом, особливо у випадку 3%-ного хлористого натрію (рис. 3).

Таким чином, введення інгібіторів в корозійне середовище та попередня інгібіторна обробка сталі робить поверхню більш гідрофобною, а значить зменшує долю активної корозійної взаємодії.

### Висновки

1. Встановлено хімічний склад та структурні формули нових сполук 1,2,3 бензотриазол хромату, тримолібдату та вольфрамату.

2. Показано, що найменш дисоційований 1,2,3 бензотриазол тримолібдат найбільш гідрофобізує поверхню сталі.

*An approach to syntheses of polyfunctional corrosion inhibitors of steel has been developed. A method for preparation of chromium, molybdenum, tungsten oxyanions from 1,2,3 benzotriazole has been created. Their element composition and structural formulas have been established. A constant and dissociation degree of these compounds have been found and their influence on wetting ability of steel surface have been investigated.*

### Література

1. Л.И.Антропов, Е.М.Макушин, В.Ф.Панасенко. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка. – 1981. – 183 с.
2. З.В.Слободян. Автореферат канд. диссертации. Ингибиторная защита стали от коррозии, коррозионной усталости и солеотложения. – М.: 1987. – 18 с.
3. И.Л.Розенфельд. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия. 1977. – 349 с.
4. T.Notoya, A.W.Poling. Protection of Cooper by pretreatment with Benzotriazole. Corrosion. – v.35. – 1979. – P.193-200.
5. Д.И.Семенишин, А.В.Юрчак, З.В.Слободян. Синтез и рентгенографическое исследование комплексов переходных металлов с бензотриазолом. – Вестник Львовского политехнического института. – Химия, технология веществ и их применение. - №149. – 1981. – С.7-8.
6. Н.Врецена, З.Слободян. Оксокомплекси молібдену та вольфраму з органічними катіонами. Зб.наук.праць VIII наук.конф. “Львівські хімічні читання”. – Львів. – 2001. – С.Н7.
7. Практикум по физической химии. Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. М.: Химия. – 1986. – 351 с.
8. Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. – 1976. – 230 с.
9. Д.А.Фридрихсберг. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
10. Р.А.Дулицкая, Р.И.Фельдман. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1962. – 338 с.

Одержано 24.11.2005 р.